

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 11 - 195416
(43) 【公開日】 平成 11 年 (1999) 7 月 21 日

(51) 【国際特許分類第 6 版】

H01M 4/58
4/02
10/40

【 F I 】

H01M 4/58
4/02 C
10/40 Z

【審査請求】 未請求 【請求項の数】 17 【出願形態】 F D 【全頁数】 5

(21) 【出願番号】 特願平 9 - 368015

(22) 【出願日】 平成 9 年 (1997) 12 月 27 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 000003159

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

(71) 【出願人】

【識別番号】 598009359

【氏名又は名称】 本荘エフエムシーエナジーシステムズ株式会社

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5 番 24 号

(72) 【発明者】

【氏名】 高西 慶次郎

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 【発明者】

【氏名】 疋田 博久

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市仁和寺本町 4 丁目 1-9 番 7 号 本荘ケミカル株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 松田 良夫

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号 東レ株式会社東京事業場内

(74) 【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】 谷川 英次郎

(54) 【発明の名称】 電池用活物質の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 低コストかつ高性能な二次電池用活物質の製造方法の提供。

【解決手段】 原料化合物がリチウム化合物、ニッケル化合物、1 種以上の遷移金属化合物、およびアルカリ土類化合物の混合物であり、化学式 $Li_{1-x}A_xNi_{1-y}B_yO_2$ (但し、A はアルカリ土類金属元素、B は Ni を除く少なくとも 1 種以上の遷移金属元素、 $0 < x \leq 0.10$; $0 < y$

表 1 実施例と比較例の初期容量と容量保持率

例	初期容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
実施例 1	172	94
実施例 2	183	97
実施例 3	177	99
実施例 4	185	99
比較例 1	176	79

AL

≤ 0.30; -0.10 ≤ a ≤ 0.10; -0.15 ≤ b ≤ 0.15; X は A の、Y は B の総モル数。) で表される化合物を、連続焼成炉を用い、該連続焼成炉の加熱部容積に対し、1時間当たり10倍量以上の乾燥空気を供給および排出し、400~900℃で加熱し反応させる、電池用活物質の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料化合物がリチウム化合物、ニッケル化合物、1種以上の遷移金属化合物、およびアルカリ土類金属化合物の混合物であり、化学式 $Li_{1-X-a}AXNi_{1-Y-b}BYO_2$ (但し、Aはアルカリ土類金属元素、BはNiを除く少なくとも1種以上の遷移金属元素からなり、式中X、Yは、 $0 < X \leq 0.10$ 、 $0 < Y \leq 0.30$ 、a、bは、 $-0.10 \leq a \leq 0.10$ 、 $-0.15 \leq b \leq 0.15$; 但し、XはAの総モル数であるが、Aが2種以上のアルカリ土類金属元素からなる場合は、Xは全アルカリ土類金属元素の総モル数であり、また、YはBの総モル数であるが、Bが2種以上の遷移金属元素からなる場合は、YはNiを除く全遷移金属元素の総モル数である) で表される電池用活物質を得る方法において、連続焼成炉を用い、該連続焼成炉の加熱部容積に対し、1時間当たり10倍量以上の乾燥空気を供給および排出し、400~900℃で加熱し反応させることを特徴とする製造方法。

【請求項2】 アルカリ土類金属化合物が、ストロンチウムまたはバリウムのどちらか1種、またはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムの中の少なくとも2種以上であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 $0 < X \leq 0.08$ であることを特徴とする請求項1または2記載の製造方法。

【請求項4】 $0 < X \leq 0.05$ であることを特徴とする請求項1または2記載の製造方法。

【請求項5】 $0 < Y \leq 0.25$ であることを特徴とする請求項1または2記載の製造方法。

【請求項6】 $0 < Y \leq 0.20$ であることを特徴とする請求項1または2記載の製造方法。

【請求項7】 $-0.05 \leq a \leq 0.05$ であることを特徴とする請求項1または2記載の製造方法。

【請求項8】 $-0.02 \leq a \leq 0.02$ であることを特徴とする請求項1または2記載の製造方法。

【請求項9】 $-0.08 \leq b \leq 0.08$ であることを特徴とする請求項1または2記載の製造方法。

【請求項10】 $-0.04 \leq b \leq 0.04$ であることを特徴とする請求項1または2記載の製造方法。

【請求項11】 原料の一つであるニッケル化合物がβ型水酸化ニッケルであり、かつ平均粒子径が2~30μmであることを特徴とする請求項1~10いずれかに記載の製造方法。

【請求項12】 該連続焼成炉に設置された乾燥空気の導入口付近における該乾燥空気の露点が-25℃以下であることを特徴とする請求項1~11いずれかに記載の製造方法。

【請求項13】 連続焼成炉内において該乾燥空気が原料混合物の移動方向と対向して流れることを特徴とする請求項1~12いずれかに記載の製造方法。

【請求項14】 加熱時間が3~20時間であることを特徴とする請求項1~13いずれかに記載の製造方法。

【請求項15】 請求項1~14いずれかの方法により得られた反応物を室温で解砕し、再び乾燥空気気流の下で、400~900℃で加熱した後、得られた化合物を粉砕することを特徴とする製造方法。

【請求項16】 請求項15記載の2度目の加熱温度が1度目のそれより高いことを特徴とする請求項15記載の製造方法。

【請求項17】 請求項15および16記載における解砕および粉砕後の粒度分布において、1μm以下の粒子の数が2%以下であることを特徴とする請求項15または16記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、低コストかつ高性能な二次電池用活物質の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、リチウムイオン二次電池の急激な需要の伸びにより、更なる高性能化、高容量化の要求が高まっている。現在リチウムイオン二次電池用正極活物質としては一般的にコバルト酸リチウム ($LiCoO_2$) が用いられている。しかしこの活物質は高コストであることと、理論容量の約50%しか用いることができないという欠点を有している。従ってこれに代わり、原料コストがコバルトより安く、かつ高容量なニッケル酸リチウム ($LiNiO_2$) の実用化に向けて活発な研究が行われている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 このような状況から、本発明者等は高性能ニッケル系正極活物質を見出すべく鋭意検討した結果、アルカリ土類金属および遷移金属の固溶化が極めて効果的であることを見出している (特開平9-17430)。しかしながら、その性能は、その製造条件に大きく依存することがわかった。すなわち、この活物質を合成するに当たり、原料の粒径、原料の混合状態、焼成温度、焼成時間、焼成雰囲気などの微妙な変化により、容量、サイクル特性などの電気化学的性質が大きく変わってしまい、特に大規模製造において活物質性能の再現性に問題があることがわかった。

【0004】 一方、上記の製造条件の中で焼成雰囲気については、コバルトが空気中で目的の $LiCoO_2$ が得られるのに対し、ニッケルの場合その酸素との結合がコバルトのそれより弱いため、純酸素などの酸化雰囲気下でない場合には3価のニッケルが生成しにくく、結晶成長が不十分なものになってしまうといわれている。このように酸素雰囲気が必要条件となる合成法は、活物質を大量に製造する際、コストアップの要因となってしまう。すなわち純酸素雰囲気を実現するには反応炉はバッチ式であるか、連続式を用いた場合でも極端に酸素流量を多くすることが必要となるが、いずれの場合もコストアップ要因となる。

このことはニッケルに最大の長所の一つである低コスト性を損なうことになり、好ましくない。従って、反応を空気中で行うことができれば、連続炉使用可能となり生産性の大幅な向上が期待でき、それによってより安価な正極活物質の提供が可能となる。

【0005】このような課題に対する改善策として、特開平9-213330号公報において、露点 -20°C 以下のガスを焼成炉内容積相当量の5倍量を1時間以内に供給する、ことが提案されているが、連続焼成炉使用に関する記載はなく、また得られたニッケル系正極活物質のサイクル特性は50回で85%程の容量保持率であり、満足のいく性能とは言えない。本発明者等がバッチ式焼成炉、および乾燥空気気流を用い、特開平9-213330号公報記載の方法を採用した場合にも同様の結果となり、更なる改善が必要であった。

【0006】本発明者等がこのような課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、マッフル炉等のバッチ式炉を用い、大気中で合成した場合、活物質の性能面でのばらつきが大きく、満足のいく性能が発現しにくい原因を以下のように推測するに至った。すなわち、大気中の水分あるいは反応により副生する水分に着目し、これが反応系から速やかに除去されない場合、(1)雰囲気中の水による反応物質からの水分子脱離の阻害、(2)生成物中のリチウムイオンと雰囲気中の水に由来するプロトンの交換反応、によって結晶成長が不十分となり構造的に不安定になると考えた。このような構造的不安定化は活物質の特にサイクル特性に悪影響を及ぼし、性能の安定化は反応系中の水分の制御にあると推測した。

【0007】本発明は、上記従来技術の欠点を解消しようとするものであり、高容量で充放電サイクルに優れ、安価な正極活物質の製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために以下の構成を有するものである。

「(1)原料化合物がリチウム化合物、ニッケル化合物、1種以上の遷移金属化合物、およびアルカリ土類金属化合物の混合物であり、化学式 $\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{Ni}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_2$ (但し、Aはアルカリ土類金属元素、BはNiを除く少なくとも1種以上の遷移金属元素からなり、式中X、Yは、 $0 < X \leq 0.10$ 、 $0 < Y \leq 0.30$ 、a、bは、 $-0.10 \leq a \leq 0.10$ 、 $-0.15 \leq b \leq 0.15$;但し、XはAの総モル数であるが、Aが2種以上のアルカリ土類金属元素からなる場合は、Xは全アルカリ土類金属元素の総モル数であり、また、YはBの総モル数であるが、Bが2種以上の遷移金属元素からなる場合は、YはNiを除く全遷移金属元素の総モル数である)で表される電池用活物質を得る方法において、連続焼成炉を用い、乾燥空気気流の下で $400 \sim 900^{\circ}\text{C}$ で加熱し反応させることを特徴とする製造方法。(2)アルカリ土類金属化合物が、ストロンチウムまたはバリウムのどちらか1種、またはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムの中の少なくとも2種以上であることを特徴とする(1)記載の製造方法。(3)原料の一つであるニッケル化合物が β 型水酸化ニッケルであり、かつ平均粒子径が $2 \sim 30 \mu\text{m}$ であることを特徴とする(1)または(2)いずれかに記載の製造方法。(4)該連続焼成炉に設置された乾燥空気の導入口付近における該乾燥空気の露点が -25°C 以下であることを特徴とする(1)～(3)いずれかに記載の製造方法。(5)該連続焼成炉内への該乾燥空気の1時間当たりの供給および排出量が、該連続焼成炉の加熱部容積に対し10倍量以上であることを特徴とする(1)～(4)いずれかに記載の製造方法。(6)連続焼成炉内において該乾燥空気が原料混合物の移動方向と対向して流れることを特徴とする(1)～(5)いずれかに記載の製造方法。(7)加熱時間が $3 \sim 20$ 時間であることを特徴とする(1)～(6)いずれかに記載の製造方法。(8)(1)～(7)いずれかの方法により得られた反応物を室温で解砕し、再び乾燥空気気流の下で、 $400 \sim 900^{\circ}\text{C}$ で加熱した後、得られた化合物を粉砕することを特徴とする製造方法。(9)(8)記載の2度目の加熱温度が1度目のそれより高いことを特徴とする(8)記載の製造方法。(10)(8)および(9)記載における解砕および粉砕後の粒度分布において、 $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子の数が2%以下であることを特徴とする(8)または(9)記載の製造方法。」

【0009】

【発明の実施の形態】本発明者等は、空気中での焼成の可能性を鋭意検討した結果、空気を用いた場合でも、それが十分に乾燥され、連続式焼成炉を用いることにより副生成物を速やかに除去できれば、純酸素雰囲気中とほぼ同様の性能を有する正極活物質が生成することを見いだした。さらに乾燥空気中で反応を行う場合でも、まず比較的低い温度で焼成(一次焼成)し、得られた反応物を解砕・攪拌することによって反応物をバルク均一にした後、再び今度は比較的高い温度で焼成(二次焼成)することによって純酸素中で焼成した場合と同様の性能を有する活物質を合成できることがわかった。

【0010】従って、焼成雰囲気については、空気の露点が -25°C 以下であることが好ましく、更に好ましくは -50°C 以下である。

【0011】また、反応により生成する水等の副生成物を速やかに反応場から除去するために、乾燥空気の1時間当たりの流量を連続焼成炉の加熱部容積に対し10倍量以上にすることが好ましく、更にガス置換効率を上げるため、乾燥空気と化合物とは対向するように流れている方がよい。

【0012】連続焼成炉は特に限定はしないが、例えばトンネル炉、プッシャー炉、ローラーハース炉あるいはメッシュベルト炉などが用いられる。

【0013】活物質の組成に関しては、Xが0.10よりも大きくなると、リチウムと置換したアルカリ土類金属元素がリチウムイオンの拡散を阻害してしまい、逆に抵抗成分になって放電容量を大きく低下させてしまう。放電容量の低下を抑えるにはXは0.08よりも小さい方がより好ましく、さらに好ましくは0.05より小さい方がよい。またXが0.001未満になるとアルカリ土類金属の効果が充分でなくなる傾向を示すためXは0.001以上であることが望ましい。

【0014】さらに、Yが0.3よりも大きくなると結晶構造が不安定になりサイクル寿命特性が悪く

なってしまう。好ましくは、Yは0.25よりも小さい方が、さらに好ましくはYは0.2よりも小さい方がよい。またYが0.01未満になると遷移金属の効果が充分でなくなるためYは0.01以上であることが望ましい。

【0015】また、原料として水酸化ニッケルを用いる場合には、その結晶構造は β 型であることが必須であり、その粒径は2~30 μm であることが好ましい。2 μm 以下のものを用いると、焼結が過度に進行し、粉碎による粒度調整に支障をきたす。30 μm 以上のものを用いると組成の均一性に欠けてしまうと同時に解砕時に1 μm 以下の微粉を生じ、好ましくない。より好ましくは、5~20 μm であり、更に好ましくは10~20 μm である。

【0016】また、一次焼成温度は400~700 $^{\circ}\text{C}$ が好ましく、より好ましくは550~650 $^{\circ}\text{C}$ であり、焼成時間は3~20時間である。また、二次焼成温度は600~900 $^{\circ}\text{C}$ が好ましく、更に好ましくは700~800 $^{\circ}\text{C}$ であり、焼成時間は3~20時間である。

【0017】また、一次焼成および二次焼成後、1 μm 以下の生成物粒子の数が2%以下になるように解砕あるいは粉碎することが、その後の電極化工程にとって好ましい。

【0018】次に本発明のニッケル系正極活物質の製造方法についてLi0.99Ba0.002Ni0.90Co0.10O2の製造法を例に挙げ具体的に述べる。原料のリチウム化合物としては、一般的な炭酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、水酸化リチウム、などの塩またはその水和物、または酸化リチウム、ヨウ化リチウムなどが挙げられる。ニッケルについても同様の塩またはその水和物、酸化物が挙げられ、他に添加元素を加えたい場合についても同様の出発原料が用いられる。

【0019】リチウムおよび添加元素であるバリウムを全遷移金属元素よりも0.9~1.00倍のモル比になるように出発原料を調合し、原料を十分に混合した後、必要があれば成型して固相反応を起こしやすくした後、露点-30 $^{\circ}\text{C}$ 以下の乾燥空気雰囲気中で、通常400~700 $^{\circ}\text{C}$ で一次焼成する。そして、ハンマーミルや擂潰機などを用いて解砕した後、再び同様の雰囲気中で、通常600~900 $^{\circ}\text{C}$ で本焼成後、粉碎や分級操作などによって、粒度調整して正極活物質粉体を得た。

【0020】

【実施例】本発明の具体的実施態様を以下に実施例をもって述べるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0021】**実施例1** Li0.99Ba0.002Ni0.90Co0.10O2の合成法 水酸化リチウム・水和物(LiOH \cdot H2O)、 β 型で平均粒径10 μm の水酸化ニッケル(Ni(OH)2)、水酸化バリウム・8水和物(Ba(OH)2 \cdot 8H2O)、水酸化コバルト(Co(OH)2)を酸化物換算でLi0.99Ba0.002Ni0.90Co0.10O2となるように秤量し、十分に混合した後、アルミナ容器に充填し、加熱部内容積100Lのメッシュベルト式連続焼成炉に仕込み、上記混合物の移動方向と対向して露点-30 $^{\circ}\text{C}$ 以下の乾燥空気を1000L/hで炉内に供給し、600 $^{\circ}\text{C}$ で5時間保持し予備焼成した。室温まで冷却した後、ハンマーミル(回転数7000rpm)で解砕した。そして、予備焼成と同様の雰囲気下で、760 $^{\circ}\text{C}$ で5時間保持して本焼成した。室温まで冷却した後、ハンマーミル(回転数7000rpm)で解砕して本発明の正極活物質粉末とした。得られた粉末を定量組成分析およびレーザー光回折錯乱式により体積粒度分布測定したところ、Li0.9の組成で、1 μm 以下の頻度が0%であった。

【0022】尚、定量組成分析についてはアルカリ金属元素についてはフレイム原子吸光法で、その他の金属元素についてはICP発光分光分析法を用いた。

【0023】次に充放電特性評価用セルの作製方法について述べる。正極合剤は、結着剤であるポリフッ化ビニリデン活物質を10wt%になるように調合したN-メチルピロリドン(NMP)溶液に、上記活物質：導電剤(アセチレンブラック)：結着剤が89重量部：4重量部：7重量部となるように混合し、窒素気流中自動乳鉢で30分間混合して作製した。この正極合剤は湿度約50%の大気中に48時間以上放置してもゲル化せず、塗工可能な状態であった。これを厚さ20 μm のアルミ箔上に塗布し、乾燥器内90 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥後、裏面にも塗布、乾燥して両面に正極を形成した後、プレスして厚さ200 μm 、正極材塗布部の幅10mm、長さ20mmの正極を作製した。

【0024】次にこのようにして作製した正極の放電容量の評価を行った。電解液は1MLiBF4を含むプロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート(各々体積比で1:1)で、対極および参照極には金属リチウム箔を用いた、3極式セルで評価した。活物質当たりの電流密度は30mA/gの定電流で、4.2V(vs. Li+/Li)まで充電した。充電後に、充電と同じ電流密度で3.0V(vs. Li+/Li)まで放電した。さらに、充放電サイクルを繰り返し、200回目の放電容量と1回目の放電容量を比較して、次式で表される容量保持率を求めた。容量保持率(%) = {(200回目の放電容量)/(1回目の放電容量)} \times 100

【0025】**実施例2** Li0.99Sr0.002Ni0.90Co0.10O2の合成法 アルカリ土類金属としてバリウムの代わりにストロンチウムを用いた他は実施例1と同様に行い、初期容量と容量保持率とを求めた結果を表1に示した。

【0026】**実施例3** Li0.99Sr0.001Mg0.001Ni0.90Co0.10O2の合成法 アルカリ土類金属としてバリウムの代わりにストロンチウムおよびマグネシウムを用いた他は実施例1と同様に行い、初期容量と容量保持率とを求めた結果を表1に示した。

【0027】**実施例4** Li0.99Sr0.002Ni0.90Co0.10O2の合成法 乾燥空気の流量を5000L/hにした他は実施例2と同様に行い、初期容量と容量保持率とを求めた結果を表1に示した。

【0028】比較例 比較例として下記の3種類を例示する。

【0029】**比較例1** 空気の露点を0 $^{\circ}\text{C}$ に変更した他は実施例2と同様に行い、初期容量と容量保持率とを求めた結果を表1に示した。

【0030】比較例2 乾燥空気の供給量を500L/hrにした他は実施例2と同様に行い、初期容量と容量保持率とを求めた結果を表1に示した。

【0031】比較例3 焼成炉としてメッシュベルト式連続炉の代わりにバッチ式焼成炉を用いた他は実施例4と同様に行い、初期容量と容量保持率とを求めた結果を表1に示した。

【0032】表1から、本発明の製造法を用いれば乾燥空気を用いても、高性能正極活物質を得ることができることがわかる。さらに実施例2と4から温度制御が可能な限り、乾燥空気流量は多いほど良好な性能を示すことがわかる。

【0033】また比較例1および2から、空気の露点を高くしたり、供給量を減らすなどして、ガス置換効率を下げると性能が低下し、特にサイクル特性に悪影響を及ぼしていることがわかる。

【0034】また比較例3から、バッチ式焼成炉を用いた場合には連続焼成炉に比べてガスの置換効率が悪く、生成物の性能が低下していることがわかる。

【0035】

【表1】

表1 実施例と比較例の初期容量と容量保持率

例	初期容量(mAh/g)	容量保持率 (%)
実施例1	172	94
実施例2	183	97
実施例3	177	99
実施例4	185	99
比較例1	176	79
比較例2	172	60
比較例3	181	81

【0036】

【発明の効果】本発明の製造方法により、高容量で充放電サイクルに優れた正極活物質を安価に提供することができる。